Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.

Über die Wechselwirkung zwischen Salzen und Schwefeldioxyd in wässriger Lösung.

Inaugural-Dissertation,

welche nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät

der Kgl. Universität Breslau

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

am Dienstag, den 5. August 1902

um $12^1/_2$ Uhr

in der Aula Leopoldina öffentlich verteidigen wird

Charles J. J. Fox, B. Sc. (Lond.)

aus London.

Opponenten:

Herr stud. phil. **Robert B. Denison, B. Sc. (Vict.)**

Herr stud. phil. **George Rudorf, B. Sc. (Lond.)**

ACAD. LUDG. BAT. BIBL.

Mit 9 Figuren im Text.

Leipzig

Wilhelm Engelmann

1902.

Sonder-Abdruck aus:
Zeitschrift für physikalische Chemie. XLI. Bd. 4. Heft.

Meinen lieben Eltern gewidmet.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle

Herrn Geh. Regierungsrat Professor Dr. **Ladenburg**

für das mir während meiner Breslauer Studienzeit bewiesene Wohlwollen und Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

1. Einleitung.

Péchard[1]) fand, dass SO_2 sich mit den Jodiden der Alkalimetalle und der alkalischen Erden vereinigt und dabei gelbe Verbindungen bildet, für welche er die Formel SO_2MJ fand, wo M ein einzelnes Metallatom bezeichnet. Ebenso bemerkte Walden[2]) in seinen Versuchen über flüssiges SO_2 als Lösungsmittel, dass einige Salze wie KJ, KBr, $KCNS$ eine auffallend hohe Löslichkeit und teilweise gefärbte Lösungen bildeten, die auf das Vorhandensein komplexer Verbindungen deuten.

Es erschien wünschenswert, die Existenz dieser Verbindungen von Salzen mit SO_2 auf physikalisch-chemischem Wege in ihren Lösungen zu ermitteln und zu diesem Zwecke die Löslichkeiten von SO_2 in Salzlösungen und die Leitfähigkeiten solcher gemeinsamer Lösungen zu studieren, was gleichzeitig für die Theorie des Lösungsvorganges und der Löslichkeitsbeeinflussungen von Interesse zu werden versprach.

2. Versuchsanordnung.

Gemessen wurde die Löslichkeit von SO_2 in Lösungen verschiedener Salze von verschiedener Konzentration, sowie ihre Leitfähigkeit. Dies geschah in einem besonderen Absorptionsapparate, der, wie die Fig. 1 ohne weitere Erklärung zeigt, so konstruiert war, dass die Leitfähigkeit der Lösung während der Sättigung mit SO_2 im Apparat verfolgt werden konnte. Die Löslichkeiten mass man durch Titration von Proben, die aus dem Tubulus pipettiert wurden.

Die Konzentration der Lösungen wurden zu 3·0-, 2·5-, 2·0-, 1·5-, 1·0-, 0·5-norm. gewählt. Der Apparat wurde mit Wasser gut gewaschen, dreimal mit der anzuwendenden Lösung ausgespült und dann so weit gefüllt, dass die Elektroden ganz bedeckt waren. An die offenen Enden

---

[1]) Compt. rend. **130**, 1188—1189 (1900). — Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 110 (1900). [2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 209 (1900).

des Apparats wurden Gummiverschlüsse aufgesetzt und dann der Apparat in den Thermostaten versenkt. Die Leitfähigkeit ergab sich nach einer Viertelstunde als konstant. Dann wurde mit passender Geschwindigkeit SO_2 eingeleitet und nach ungefähr einer halben Stunde die Gaszufuhr unterbrochen, hierauf wurde die Leitfähigkeit wiederum gemessen. Nach weiteren 10 Minuten langem Einleiten von SO_2 wurde es fast immer gefunden, dass die Leitfähigkeit genau dieselbe blieb; in diesem Falle wurde eine bestimmte Menge der Lösung zweimal herauspipettiert und in eine bekannte Menge von normaler Jodlösung hineingelassen. Der Überschuss von Jod wurde mit Natriumthiosulfatlösung titriert, und so konnte die Menge SO_2 bestimmt werden. Nach abermals 10 Minuten langem Einleiten von Gas wurden zwei weitere Mengen in derselben Weise bestimmt und aus den vier Bestimmungen das Mittel genommen.

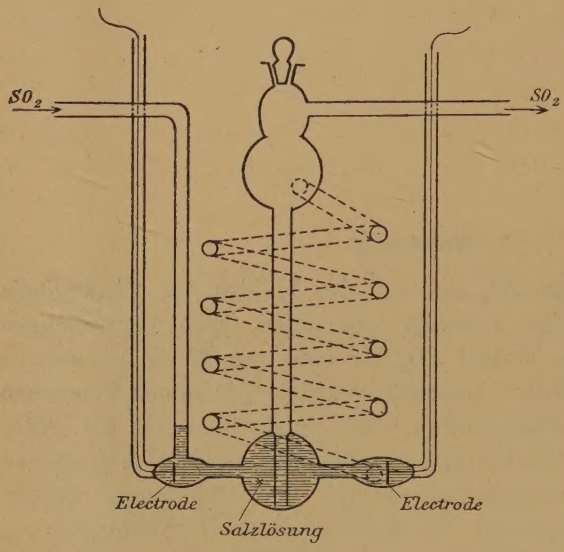

Fig. 1.

Bedeutet:

a die Anzahl ccm SO_2 (0°, 760 mm) in 1 ccm der Lösung,
x die Anzahl ccm Jodlösung, vom Gehalt,
s Äquivalente pro Liter,

welche 1 ccm der SO_2-Lösung oxydieren, so ist:

$$\frac{1}{2}\, s.x = \frac{a}{22{\cdot}4} \text{ (Millimole } J_2 = \text{Millimole } SO_2),$$

also:

$$a = s.x.11{\cdot}2.$$

Werden statt 1 ccm der Lösung zur Titration c ccm bei 25°[1]) und b mm Hg-Druck verwandt, so wird:

[1]) Der variierende Barometerstand bedingt bekanntlich keine Korrektion gemäss dem Henryschen Gesetz (siehe z. B. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie (2. Aufl.) I, 612).

$$a = \frac{11{\cdot}2\,.\,s\,.\,x}{c} \cdot \frac{298}{273} = 12{\cdot}22\,\frac{s\,.\,x}{c}.$$

Hat die Lösung 35° statt 25°, dann ist:

$$a = \frac{11{\cdot}2\,.\,s\,.\,x}{c} \cdot \frac{308}{273} = 12{\cdot}64\,\frac{s\,.\,x}{c}.$$

Werden diese a-Werte noch mit $760/b$ multipliziert, so erhält man Zahlen, die den gelösten Molen SO_2 proportional sind. Dies ist im folgenden geschehen, wo $l = a.760/b$ ist.

c variierte in verschiedenen Pipetten von 0·9181—1·436 ccm. Es ist günstig, wenn die Pipette nicht besonders fein kapillar ist, sondern ein Kapillarrohr von mindestens 2 mm hat, um nicht zu stark ansaugen zu müssen. Mit einer derartigen Pipette ist es bei vorsichtigem Saugen möglich, die Lösung bis ungefähr 4 cm vom Munde entfernt emporzubringen, ohne den Geschmack von SO_2 zu bemerken. Dann wurde die Pipette durch langsames Ausfliessenlassen in eine gemessene Menge Jodlösung in einer Flasche entleert; die Spitze der Pipette tauchte unter die Oberfläche der Jodlösung. An der äusseren Wandung der Pipette an der Spitze hafteten einige Tropfen der mit SO_2 gesättigten Salzlösung, welche durch ein trockenes Tuch entfernt wurden, bevor die Flüssigkeit in der Pipette bis zur Marke auslief. Die Pipette wurde immer ausgeblasen, während die Spitze an die Wand der Flasche ein wenig oberhalb der Oberfläche der Jodlösung angelegt wurde. Die Jodlösung wurde zu verschiedenen Zeiten auf verschiedene Weise dosiert. Die ersten Messungen wurden angestellt, indem Jodlösung, ungefähr 1·0-norm., aus einer genauen Bürette ausfloss: aber es wurde gefunden, dass bessere Resultate erzielt werden konnten, wenn Jodlösung ungefähr 0·25-norm. aus einer Pipette floss, deren Inhalt durch mehrmalige Titration mit Natriumthiosulfat gemessen wurde. Drei Pipetten, welche 9·96, 15·11, 20·08 ccm Jodlösung (0·248-norm.) fassten, genügten allen Anforderungen. Der Überschuss an Jodlösung wurde durch eine 0·1-norm. Natriumthiosulfatlösung gemessen. Bei derartig ausgeführten Bestimmungen wurden Resultate erhalten, bei welchen der Unterschied zwischen den grössten und kleinsten Werten einer Reihe von vier Bestimmungen von einem einzelnen Versuch höchstens 0·5 % der SO_2-Menge betrug. Zuerst wurden die Lösungen aus luftfreiem Wasser hergestellt; da dies aber auf die Bestimmungen keinen Einfluss zu haben schien, wurde nachher gewöhnliches destilliertes Wasser benutzt. Die Versuche wurden bei zwei verschiedenen Temperaturen angestellt; bei der einen Reihe zeigte der Thermostat 25·05—25·1°, bei der anderen 35—35·05°.

3. Löslichkeitsmessungen.

a. Löslichkeit in Wasser.

Zur Prüfung der Methode wurde zuerst die Löslichkeit von SO_2 in Wasser bestimmt. Die Werte von sechs Versuchen bei 25° waren 32·71, 32·80, 32·81, 32·75, 32·83, 32·68, Mittel $l_0 = \mathbf{32{\cdot}76}$. Der Unterschied zwischen den beiden äussersten Werten beträgt hier 0·46 % der SO_2-Menge. Schönfeld[1]) giebt den Löslichkeitskoëffizienten von SO_2 in Wasser bei 25° zu 32·786 an.

Bei 35° betrugen die Werte von fünf Versuchen 22·48, 22·45, 22·37, 22·41, 22·43, Mittel $l_0 = \mathbf{22{\cdot}43}$. Grösster Unterschied 0·49 % nach Schönfeld[1]) ergiebt der interpolierte Wert 22·48.

Die benutzten Salze waren in fast allen Fällen reine Präparate von Kahlbaum. Zwei bis drei wurden aus weniger reinem Material durch Umkrystallisieren hergestellt und ihre Reinheit durch eine Analyse bestimmt.

Als Ausgangslösung diente eine von der Konzentration 3-normal, woraus die anderen durch Verdünnung mittels Pipettierung entstanden, indem angenommen wurde, dass die durch diese Verdünnung eingetretenen Volumänderungen vernachlässigt werden konnten.

Die zuerst benutzte schweflige Säure wurde erhalten, indem H_2SO_4 aus einem Tropftrichter auf $NaHSO_3$ getropft wurde; aber es war bequemer, SO_2 in flüssigem Zustande von der Firma Raoul Pictet in Berlin zu benutzen. Das verflüssigte Gas war für 99·8 % SO_2 und 0·2 % Wasser garantiert, und die Resultate scheinen diesen hohen Grad der Reinheit zu bestätigen. Einige Versuche mit dem aus $NaHSO_3$ hergestellten und dem von Pictet bezogenen Gas ergaben im wesentlichen dieselben Resultate. Fast die ganze vorliegende Arbeit wurde daher mit dem Gas von Pictet ausgeführt.

b. Löslichkeit in Lösungen der Jodide.

Die Lösungen waren je nach der J'-Konzentration braun bis gelb, etwa wie $FeCl_3$-Lösungen gefärbt, und zeigten dadurch das Vorhandensein einer neuen Verbindung an, welche, wie Abegg[2]) in einem Bericht über die Arbeit von Péchard (l. c.) bemerkt, vielleicht das komplexe Anion (SO_2J') ist. Wahrscheinlich ist es jedoch, dass die Farbe wesentlich dem undissociierten Salz zukommt, da eine SO_2- gesättigte wässerige KJ-Lösung beim Eingiessen in Alkohol viel tiefer braun wurde, und die alkoholische Lösung ihrerseits in Äther noch brauner wurde.

[1]) Siehe Landolt und Börnstein oder Bunsens Gasometrie.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 110 (1900).

Gemessen wurde die Löslichkeit von SO_2 in Lösungen von KJ und CdJ_2 bei 25°. Die nach den so erhaltenen Zahlen gezeichneten Kurven sind sehr nahe gerade Linien: mit wachsender Salzkonzentration sind sie etwas gegen die Konzentrationsaxe konkav. In Fig. 2 sind diese Kurven dargestellt.

Wie erwartet, wurde gefunden, dass die Löslichkeit von SO_2 in KJ eine viel grössere Erhöhung über die Löslichkeit in Wasser zeigte, als dies mit CdJ_2 der Fall war. Dies steht im Einklang mit der Auffassung, dass die Konzentration und folglich die aktive Masse der Jodionen massgebend ist, die in einer Lösung von KJ viel grösser ist als in der äquivalenten Lösung von CdJ_2, wie deren Leitfähigkeit und Gefrierpunktserniedrigung beweisen.

Die gefundenen Löslichkeiten l sind in Tabelle 1 zusammengestellt, die entsprechenden Kurven siehe Fig. 2.

Tabelle 1.

		3-	2·5-	2-	1·5-	1-	0·5-n.
KJ	l =	68·36	62·63	56·75	50·58	44·76	38·66
	$l - l_0$ =	35·60	29·87	23·99	17·82	12·00	5·90
$^1/_2 CdJ_2$	l =	35·77	34·98	34·74	34·16	33·76	33·27
	$l - l_0$ =	3·01	2·22	1·98	1·40	1·00	0·51

Die Lösungen zersetzen sich, wie auch Berg[1]) fand, langsam im Verlauf einiger Tage, im Licht schneller als im Dunkeln, unter Abscheidung von freiem Jod und Schwefelniederschlag, wobei gleichzeitig Sulfat entsteht, wahrscheinlich nach der Formel:

$$2J' + 2SO_2 = J_2 + SO_4'' + S.$$

Die zersetzten Lösungen reagieren, jedenfalls infolge Einwirkung des freien Jods auf weiteres SO_2 sauer[1]). Diese Zersetzung wird gemäss dem Massenwirkungsgesetz beschleunigt, wenn die SO_4''-Konzentration klein

---

[1]) Bull. Soc. Chim. (3) **23**, 499 (1900); Chem. Centralbl. 1900, II, 158. Die Formulierung der Reaktion bietet ein spezielles Interesse; es ist nämlich:

$$2J' + 2SO_2 = 2[SO_2 . J]' = SO_4'' + S + J_2 \quad (1)$$

$$J + SO_2 + 2H_2O = SO_4'' + 2J' + 4H^{\cdot} \quad (2)$$

in Summa: $3SO_2 + 2H_2O = 2SO_4'' + S + 4H^{\cdot}$

Da also die Jodverbindungen aus dem Reaktionsresultat ganz verschwunden sind, so kann, wie Berg bemerkt, eine begrenzte Menge Jodid beliebig grosse Mengen SO_2 zu Sulfat und Schwefel umwandeln, oder das Jodid spielt mit anderen Worten die Rolle eines Katalysators, der sich von vielen seiner Genossen dadurch vorteilhaft unterscheidet, dass man den Mechanismus seiner Wirkung [in Gleichung (1) und (2)] vollkommen kennt.

gehalten wird, wie es bei *Ba*- und *Pb*-Salzen in der That der Fall ist, da deren Sulfate so schwer löslich sind. Setzt man in zwei Reagensgläsern je eine verdünnte (sonst fällt $BaSO_3$ aus!) Lösung von *KJ* und BaJ_2 mit SO_2 gesättigt dem Lichte aus, so tritt die braune Farbe des freien Jods viel schneller in dem *Ba*-haltigen Glas in Erscheinung.

Benutzt man umgekehrt zwei gleiche SO_2-haltige *KJ*-Lösungen, deren einer reichlich $(NH_4)_2SO_4$ zugesetzt wurde, so bleibt die letztere noch scheinbar ganz unverändert, während in der ersteren längst die Jodfarbe aufgetreten ist. Noch viel stärker hemmend wirkt H_2SO_4, da auch $H^{\cdot}$ als Reaktionsprodukt auftritt und mit der 4. Potenz wirkt.

Qualitative Versuche wurden noch mit folgenden Jodiden angestellt: HgJ_2 reagierte nicht mit SO_2, ebensowenig *CuJ*; gesättigte Lösung von PbJ_2 und konzentrierte von BaJ_2, SrJ_2 und CaJ_2 ergaben Fällungen der entsprechenden Sulfite und gelb gefärbte Lösungen der $HJSO_2$-Verbindung.

Von Interesse ist vielleicht die Bemerkung, dass es sich bei diesen Löslichkeitsgleichgewichten um labile Systeme handelt, etwa vergleichbar den Gleichgewichten zwischen unterkühltem Wasser und Dampf.

c. Bromide.

Die Bromide ergaben ebenfalls erhebliche Löslichkeitssteigerungen. Die SO_2-haltigen Lösungen waren nicht gefärbt. Falls lediglich die Bildung eines komplexen Anions $[SO_2Br]'$ diese Löslichkeitsänderungen verursacht, so war zu erwarten, dass *KBr*, NH_4Br, *NaBr* ungefähr gleiche Kurven ergaben, aber thatsächlich erhöht NH_4Br die Löslichkeit ein wenig mehr als *KBr* und beide beträchtlich mehr als *NaBr*. $CdBr_2$ bewirkt eine Abnahme der Löslichkeit, wie einerseits seiner sehr geringen Br'-Ionenkonzentration, andererseits dem Vorhandensein einer physikalischen Löslichkeitsbeeinflussung entspricht, die auch zur Erklärung der Unterschiede der drei Alkalibromide angenommen werden muss.

Die Zahlen sind in Tabelle 2 zusammengestellt, die Kurven in Fig. 2.

Tabelle 2.

	3-	2·5-	2-	1·5-	1-	0·5-n.
NH_4Br l =	52·25	49·17	46·06	42·78	39·46	36·28
$l - l_0$ =	19·49	16·41	13·30	10·02	6·70	3·52
KBr l =	52·26	48·87	44·96	42·41	39·11	35·94
$l - l_0$ =	19·00	15·71	12·70	9·15	6·35	3·18

	3-	2·5-	2-	1·5-	1-	0·5-n.
$NaBr$ l =	37·74	36·84	36·26	35·27	34·54	33·76
$l - l_0$ =	4·98	4·08	3·50	2·51	1·78	1·00
$^1/_2 CdBr_2$ l =	27·46	28·15	29·27	30·17	31·01	31·91
$l - l_0$ =	— 5·30	— 4·61	— 3·49	— 2·59	— 1·75	— 0·85

d. Chloride.

Eine ganz ähnliche Wirkung ist bei den Chloriden einiger Metalle zu bemerken. NH_4Cl erhöht die SO_2-Löslichkeit etwas mehr als KCl und beide geben viel höhere Kurven als $NaCl$ und $CdCl_2$, welche beide die Löslichkeit erniedrigen.

Die Zahlen sind in Tabelle 3 zusammengestellt, die Kurven in Fig. 2.

Tabelle 3.

	3-	2·5-	2-	1·5-	1-	0·5-n.
NH_4Cl l =	42·78	41·37	39·76	38·06	36·37	34·58
$l - l_0$ =	10·02	8·61	7·00	5·30	3·61	1·80
KCl l =	42·27	40·96	39·32	37·76	36·05	34·42
$l - l_0$ =	9·51	8·20	6·56	5·00	3·29	1·66
$NaCl$ l =	31·36	31·51	31·76	31·96	32·25	32·46
$l - l_0$ =	— 1·40	— 1·25	— 1·00	— 0·80	— 0·51	— 0·30
$^1/_2 CdCl_2$ l =	26·06	27·09	28·16	29·46	30·55	31·66
$l - l_0$ =	— 6·70	— 5·67	— 4·60	— 3·30	— 2·21	— 1·10

Es ist zusammenfassend zu bemerken, dass die Jodide eine grössere Löslichkeitserhöhung bewirken als die Bromide, und diese eine grössere als die Chloride. Die Jodide ferner geben eine gelbe, in starker Konzentration eine braune Lösung, während die Chloride und Bromide farblos sind.

e. Rhodanide.

Eine SO_2-Lösung gab mit $KCNS$ und NH_4CNS eine gelbe Färbung, und daher wurden die K-, Na-, NH_4-Salze quantitativ in derselben Weise wie die vorhergehenden untersucht. Aus den Resultaten geht hervor, dass die Rhodanide in ihrer Wirkung zwischen den Jodiden und Bromiden liegen.

Die Zahlen befinden sich in Tabelle 4, die Kurven in Fig. 2.

Tabelle 4.

	3-	2·5-	2-	1·5-	1-	0·5-n.
NH_4CNS l =	61·46	57·01	52·26	47·26	42·74	37·78
$l - l_0$ =	28·70	24·25	19·50	14·50	9·98	5·02

	3-	2·5-	2-	1·5-	1-	0·5-n.
$KCNS$ l =	61·26	55·87	51·86	47·02	42·38	37·57
$l - l_0$ =	28·50	23·11	19·10	14·26	9·62	4·81
$NaCNS$ l =	48·34	45·86	43·37	40·78	38·24	35·44
$l - l_0$ =	15·58	13·10	10·61	8·02	5·48	2·68

Wegen des deutlichen Vorhandenseins physikalischer Löslichkeitsbeeinflussungen ist aus den Zahlen nicht leicht zu ersehen, welche Salze mit SO_2 komplexe Verbindungen bilden, und welche chemisch inaktiv sind; der grösste Teil der Salze — nur mit Ausnahme von $CdBr_2$, $CdCl_2$, $NaCl$ — erhöhen die Löslichkeit von SO_2. Aber wenn NH_4Cl und KCl die Löslichkeit von SO_2 auf Grund der Bildung einer komplexen Verbindung erhöhen, erscheint es sonderbar, dass $NaCl$ nicht auch die Löslichkeit erhöht. Es war daher wünschenswert, den Einfluss einiger Salze zu untersuchen, von welchen man vermuten konnte, dass sie ganz inaktiv sich verhalten, und so wurden NH_4NO_3, KNO_3, $(NH_4)_2SO_4$, K_2SO_4, Na_2SO_4, $CdSO_4$ gewählt. Nachher wird sich herausstellen, dass auch NH_4NO_3 und KNO_3 mit SO_2 komplexe Salze bilden, während die Sulfate ganz inaktiv sind. SO_2 löste sich in allen diesen Salzen ohne Farbe.

f. Nitrate.

NH_4NO_3 und KNO_3 erhöhen beide die Löslichkeit von SO_2; ihr Einfluss ist ungefähr gleich gross.

Die Zahlen sind in Tabelle 5 gegeben, die Kurven in Fig. 2.

Tabelle 5.

	3-	2·5-	2·0-	1·5-	1·0-	0·5-n.
NH_4NO_3 l =	39·14	38·01	37·27	36·28	35·07	33·96
$l - l_0$ =	6·38	5·25	4·51	3·52	2·31	1·20
KNO_3 l =	38·52	37·57	36·66	35·77	34·79	33·80
$l - l_0$ =	5·76	4·81	3·90	3·01	2·03	1·04

g. Sulfate.

K_2SO_4 konnte wegen seiner geringen Löslichkeit nur in Konzentrationen bis 1-norm. untersucht werden. Seine Werte zusammen mit denen von $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4 und $CdSO_4$ sind in Tabelle 6 verzeichnet. Es ist zu sehen, dass $(NH_4)_2SO_4$ und K_2SO_4 ungefähr denselben Einfluss auf die SO_2-Löslichkeit haben, während Na_2SO_4 die Löslichkeit erniedrigt und $CdSO_4$ dies noch viel mehr thut als alle anderen Salze.

Tabelle 6.

		3-	2·5-	2-	1·5-	1·0-	0·5-n.
$^1/_2(NH_4)_2SO_4$	l =	35·96	35·47	34·95	34·34	33·82	33·35
	$l - l_0$ =	3·20	2·71	2·19	1·58	1·06	0·59
$^1/_2K_2SO_4$	l =	—	—	—	—	33·61	33·20
	$l - l_0$ =	—	—	—	—	0·85	0·48
$^1/_2Na_2SO_4$	l =	28·44	28·66	29·51	30·45	31·14	31·96
	$l - l_0$ =	— 4·32	— 4·10	— 3·25	— 2·31	— 1·62	— 0·80
$^1/_2CdSO_4$	l =	23·76	25·14	26·58	28·24	29·71	31·11
	$l - l_0$ =	— 9·00	— 7·62	— 6·18	— 4·52	— 3·05	— 1·85

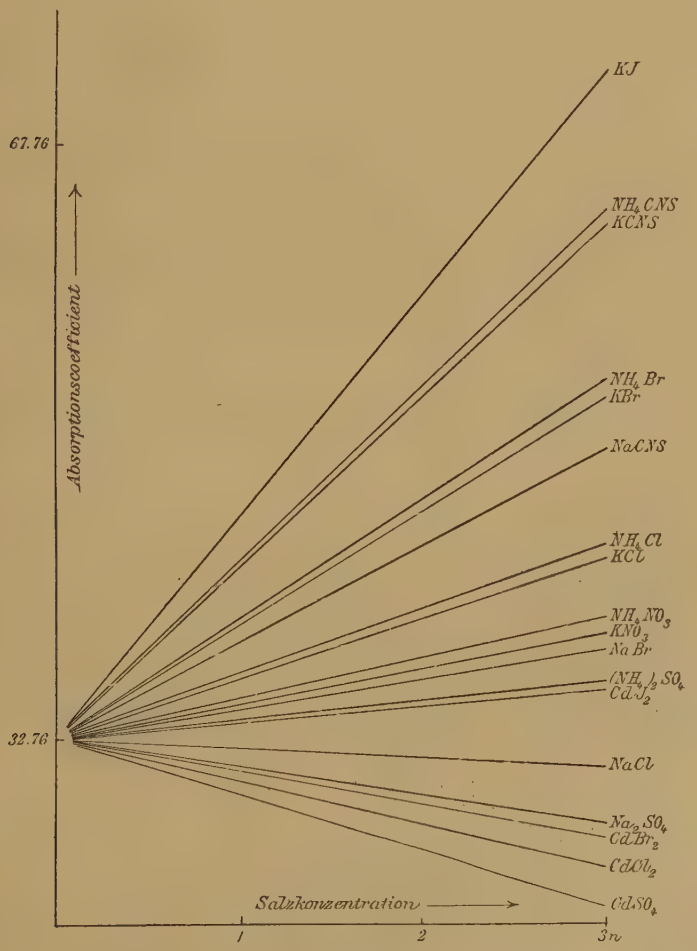

Fig. 2.

Bei Betrachtung der Fig. 2 zeigt sich zunächst, dass eine bestimmte Reihenfolge in dem Gang aller Kurven vorhanden ist, z. B. für die Salze derselben Säure liegt die Kurve für NH_4 am höchsten, dann kommen die für K, Na und endlich für Cd. Ferner liegt beim gleichen Metall das Jod am höchsten, dann kommen Rhodanid, Bromid, Chlorid, Nitrat und Sulfat; diese Reihenfolge ist immer dieselbe. Ein Vergleich mit den Arbeiten anderer Forscher, welche die Löslichkeit von Substanzen in Lösungen von Elektrolyten untersucht haben, zeigt, dass diese Reihenfolge im allgemeinen gewahrt ist, selbst wenn Substanzen der verschiedensten Art in Salzlösungen gelöst werden. Rothmund[1]) hat die Arbeiten mehrerer Forscher über die Löslichkeit von Wasserstoff, Stickstoffoxydul, Kohlendioxyd, Äthylacetat in Salzlösungen, zusammen mit seinen eigenen Beobachtungen über Phenylthiokarbamid in einer Tabelle zusammengestellt. Diese Beobachtungen sind neuerdings weiter ausgedehnt worden durch die Arbeiten von Gaus[2]) und von Abegg und Riesenfeld[3]) über die Löslichkeit von NH_3 in Salzlösungen. Die Reihenfolge der Kurven in dem Falle SO_2 ist ähnlich der in dem Falle der anderen erwähnten Substanzen; in der Arbeit von Abegg und Riesenfeld fallen die Ammoniumsalze aus der von allen anderen Forschern gefundenen Reihenfolge. Diese Resultate stehen offenbar mit den nahen Beziehungen von NH_3 und den Ammoniumsalzen in irgend einem noch unerkannten Zusammenhang.

In der vorliegenden Arbeit wurde gefunden, dass auch KCl höher liegt, als nach den Arbeiten der anderen Forscher zu erwarten ist, dies ist ohne Zweifel auf die Bildung eines Komplexsalzes zurückzuführen, wie noch später gezeigt werden soll.

Aus den Arbeiten von Rothmund (loc. cit.), sowie Abegg und Riesenfeld geht hervor, dass bei einer Reihe von Salzen wie bei denen, welche offenbar einen verschiedenen Einfluss auf die Löslichkeit eines anderen Körpers in der Lösung ausüben, der Temperaturkoëffizient ein sehr passendes Mittel bietet, um zu erkennen, welche Substanzen einen chemischen Einfluss aufeinander besitzen. Rothmund fand praktisch, zur Darstellung seiner Resultate den von der Salzkonzentration nahe unabhängigen Ausdruck $\frac{1}{n} \cdot \frac{l_0 - l}{l_0}$ zu benutzen, worin:

n die Salzkonzentration,
l_0 die Löslichkeit des Stoffes in Wasser,
l die Löslichkeit des Stoffes in der Salzlösung bedeutet.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 401 (1901). [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **25**, 236 (1900). [3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 84 (1902).

Bei Phenylthiokarbamid ist der Wert dieses Ausdrucks für ein und dasselbe Salz von der Temperatur unabhängig, also:

$$\frac{l_0 - l}{l_0} = \text{konstant},$$

daher auch:

$$\frac{l}{l_0} = \text{konstant},$$

folglich:

$$\frac{d \log l}{d \log T} - \frac{d \log l_0}{dT} = 0;$$

nach van't Hoffs Gleichung lässt sich ableiten:

$$\frac{d \log l}{dT} = \frac{q}{2T^2}, \qquad \frac{d \log l_0}{dT} = \frac{q_0}{2T^2},$$

wo q_0 = die Lösungswärme des Stoffes in Wasser,
q = die Lösungswärme des Stoffes in der Salzlösung bezeichnet.

Bei Phenylthiokarbamid ist $q_0 = q$, d. h. die Lösungswärme in der Salzlösung und in Wasser ist dieselbe, was auch bedeutet, dass zwischen dem Stoffe und dem gelösten Salz keine thermochemische Wechselwirkung besteht.

Abegg und Riesenfeld fanden, dass beim Ammoniak das Produkt $\frac{1}{n} \cdot \frac{l_0 - l}{l_0}$ bei verschiedenen Temperaturen nicht für alle Salze konstant blieb, bei einigen dagegen konstant war. Infolgedessen sagen sie:

„Daher bietet unabhängig von dem Vergleich mit anderen Stoffen das Studium der Löslichkeitserniedrigung durch Salze bei verschiedenen Temperaturen ein Mittel um eine chemische Wechselwirkung festzustellen."

In der vorliegenden Arbeit wurde daher auch diese Art der Bestimmung angewendet, um zu sehen, welche der obenerwähnten Salze mit SO_2 komplexe Verbindungen bildeten. Die so erhaltenen Zahlen dienen zur Berechnung der Wärmetönung bei denjenigen Salzen, welche keinen konstanten Wert für das Produkt $\frac{1}{n} \cdot \frac{l_0 - l}{l_0}$ ergeben. Die Wärmetönung q wird aus der Formel von van't Hoff bestimmt:

$$\frac{q}{2T^2} = \frac{d \log \frac{l_0}{l}}{dT},$$

$$q = \frac{d \log \frac{l_0}{l}}{dT} \cdot 2T^2.$$

Die Temperaturdifferenz dT sollte eigentlich unendlich klein sein, um

einen richtigen Wert für die Wärmetönung zu geben. Bei den vorliegenden Versuchen ist sie die Differenz zwischen 25 und 35°, diejenigen Temperaturen, bei denen gemessen wurde. Die berechneten q-Werte können daher nur als Annäherungswerte angesehen werden. T in dem Ausdruck $2T^2$ wurde zu 303 gleich der mittleren Temperatur, 30° in der absoluten Zählung angenommen.

Die Salze, in deren Lösungen die Löslichkeit von SO_2 bei 35° bestimmt wurde, waren KCl, KBr, KJ, $KCNS$, KNO_3, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4, CdJ_2, $CdBr_2$, $CdCl_2$, $CdSO_4$.

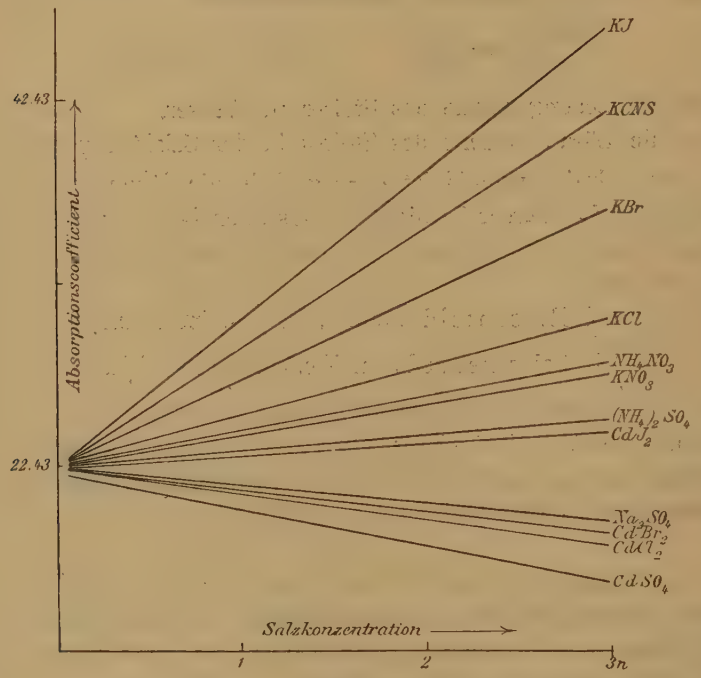

Fig. 3.

Die Reihenfolge der Kurven ist ganz genau die gleiche wie bei 25°. Tabelle 7 giebt die Werte, die ich für die Löslichkeit von SO_2 in den Lösungen dieser Salze bei 35° erhielt, und auch die für $l - l_0$ ($l_0 = 22{\cdot}43$, s. S. 10). Die Kurven enthält Fig. 3.

Tabelle 8 enthält alle Werte für den Ausdruck $\frac{1}{n} \cdot \frac{l_0 - l}{l_0}$ der Salze, welche bei 25 und 35° untersucht wurden; ebenso die Wärmetönungen, welche daraus nach der obenstehenden Formel abgeleitet wurden. Positive Werte entsprechen Löslichkeitserniedrigungen, negative Löslichkeitserhöhungen.

Tabelle 7.

		3-	2·5-	2-	1·5-	1-	0·5-n.
KJ	l =	45·43	41·87	38·04	34·64	30·25	26·30
	$l - l_0$ =	23·00	19·44	15·61	12·21	7·82	3·87
KBr	l =	36·14	34·12	31·93	29·64	27·49	24·83
	$l - l_0$ =	13·71	11·69	9·50	7·21	5·01	2·40
KCl	l =	30·02	28·93	27·94	26·54	25·15	23·74
	$l - l_0$ =	7·59	6·50	5·31	4·11	2·72	1·31
$KCNS$	l =	42·94	38·13	35·05	32·03	28·79	25·63
	$l - l_0$ =	18·51	15·70	12·62	9·60	6·36	3·20
NH_4NO_3	l =	27·43	26·66	25·57	24·78	24·23	23·35
	$l - l_0$ =	5·00	4·23	3·14	2·35	1·80	0·92
KNO_3	l =	27·33	26·54	25·72	24·79	24·03	23·27
	$l - l_0$ =	4·90	4·11	3·29	2·36	1·60	0·84
$^1/_2(NH_4)_2SO_4$	l =	24·60	24·23	23·93	23·49	23·14	22·91
	$l - l_0$ =	2·17	1·80	1·50	1·06	0·71	0·48
$^1/_2\,CdJ_2$	l =	24·30	23·99	23·71	23·38	23·06	22·75
	$l - l_0$ =	1·87	1·56	1·28	0·95	0·63	0·32
$^1/_2\,Na_2SO_4$	l =	19·27	19·79	20·20	20·81	21·35	21·88
	$l - l_0$ =	— 3·16	— 2·64	— 2·23	— 1·62	— 1·08	— 0·55
$^1/_2\,CdBr_2$	l =	19·17	19·70	20·60	20·81	21·46	21·88
	$l - l_0$ =	— 3·26	— 2·73	— 1·83	— 1·62	— 0·97	— 0·55
$^1/_2\,CdCl_2$	l =	18·68	19·23	20·02	20·55	21·23	21·73
	$l - l_0$ =	— 3·75	— 3·20	— 2·41	— 1·88	— 1·20	0·70
$^1/_2\,CdSO_4$	l =	16·25	17·41	18·31	19·42	20·43	21·45
	$l - l^0$ =	— 6·18	— 5·02	— 4·12	— 3·01	— 2·00	— 0·98

Aus den Zahlen ist ganz deutlich zu sehen, dass SO_2 und die Sulfate chemisch indifferent gegeneinander sind. Von den anderen Salzen sind die Verbindungen mit KJ, CdJ_2 und $KCNS$ exothermisch, während alle anderen endothermisch sind. Bei allen Salzen ist die Wärmetönung klein; diese Thatsache ist wohl ein Ausdruck für die allgemeine Unbeständigkeit der Stoffe. Beim Vergleich der K- und Cd-Salze finden wir, dass bei beiden die Wärmetönung abnimmt, wenn wir von den Jodiden zu den Bromiden und Chloriden gehen; aber bei den Cd-Salzen ist die Wärmetönung immer kleiner als bei den entsprechenden K-Salzen. Der Grund ist offenbar darin zu sehen, dass die Zersetzung der selbst, komplexen Ionen bei den Cd-Salzen in einfache Cd- und Halogenionen, eine Zersetzung, die bei der Bildung der $[SO_2J]'$-Ionen wegen deren Inanspruchnahme von J-Ionen aus dem Jodkadmiumgleichgewicht vor sich gehen muss, mit einer Wärmeabsorption verbunden ist.

Tabelle 8.

		3-norm.	2.5-norm.	2-norm.	1.5-norm.	1-norm.	0.5-norm.	Mittel 25°	Mittel 35°	Wärmetönung
KJ	25°	— 0·362	— 0·365	— 0·366	— 0·363	— 0·367	— 0·350	— 0·36		166
	35°	— 0·326	— 0·346	— 0·313	— 0·362	— 0·348	— 0·344		— 0·34	
KBr	25°	— 0·193	— 0·192	— 0·194	— 0·186	— 0·195	— 0·194	— 0·19		— 343
	35°	— 0·203	— 0·208	— 0·211	— 0·214	— 0·223	— 0·215		— 0·21	
KCl	25°	— 0·097	— 0·100	— 0·100	— 0·102	— 0·097	— 0·101	— 0·099		— 605
	35°	— 0·112	— 0·115	— 0·118	— 0·122	— 0·127	— 0·122		— 0·12	
$KCNS$	25°	— 0·289	— 0·282	— 0·291	— 0·290	— 0·294	— 0·294	— 0·29		134
	35°	— 0·274	— 0·279	— 0·281	— 0·285	— 0·282	— 0·285		— 0·27	
NH_4NO_3	25°	— 0·0649	— 0·0641	— 0·0689	— 0·0716	— 0·0706	— 0·0734	— 0·067		— 323
	35°	— 0·0742	— 0·0754	— 0·0700	— 0·0698	— 0·0802	— 0·0820		— 0·074	
KNO_3	25°	— 0·0585	— 0·0587	— 0·0578	— 0·0595	— 0·0619	— 0·0634	— 0·059		— 610
	35°	— 0·0726	— 0·0730	— 0·0731	— 0·0700	— 0·0714	— 0·0747		— 0·072	
$(NH_4)_2SO_4$	25°	— 0·0325	— 0·0331	— 0·0334	— 0·0322	— 0·0324	— 0·0360	— 0·033		—
	35°	— 0·0321	— 0·0320	— 0·0334	— 0·0315	— 0·0316	— 0·0426		— 0·032	
CdJ_2	25°	— 0·0306	— 0·0271	— 0·0302	— 0·0286	— 0·0306	— 0·0311	— 0·030		156
	35°	— 0·0277	— 0·0278	— 0·0286	— 0·0283	— 0·0281	— 0·0285		— 0·028	
Na_2SO_4	25°	0·0439	0·0500	0·0496	0·0471	0·0495	0·0488	0·048		—
	35°	0·0468	0·0470	0·0497	0·0482	0·0482	0·0490		0·048	
$CdBr_2$	25°	0·0538	0·0553	0·0533	0·0528	0·0534	0·0519	0·054		— 506
	35°	0·0483	0·0487	0·0407	0·0482	0·0434	0·0490		0·046	
$CdCl_2$	25°	0·0681	0·0692	0·0701	0·0672	0·0675	0·0679	0·068		— 713
	35°	0·0555	0·0569	0·0536	0·0556	0·0534	0·0624		0·056	
$CdSO_4$	25°	0·0914	0·0930	0·0945	0·0922	0·0931	0·0946	0·093		—
	35°	0·0915	0·0893	0·0916	0·0894	0·0894	0·0880		0·091	

Die Formel dieser SO_2-Komplexsalze wurde durch Änderung der SO_2-Konzentration bestimmt und durch die Untersuchung, wie die gelöste Menge SO_2 von dem SO_2-Druck abhängig ist. Dies wurde erreicht, indem anstatt des reinen SO_2 der früheren Versuche eine Mischung von SO_2 und CO_2 angewandt wurde, welche besonders von Raoul Pictet hergestellt wurde.

Der Partialdruck von SO_2 in diesem Gemisch wurde bestimmt, indem Wasser mit der Mischung beider Gase in demselben Apparat wie für die SO_2-Bestimmung bei 25° gesättigt und dann die Lösung analysiert wurde durch Pipettieren von 5 ccm in eine bekannte Menge $^1/_{20}$-norm. Jodlösung; die überschüssige Jodlösung wurde durch $Na_2S_2O_3$-Lösung bestimmt. Die in 1 ccm Wasser enthaltene SO_2-Menge bei 25° ergab sich in fünf Versuchen zu 3·366, 3·354, 3·351, 3·366, 3·359, Mittel $l_0 = 3·359$, der grösste Unterschied beträgt hier 0·45 %.

Der Partialdruck von SO_2 in der Mischung ist folglich bei Atmosphärendruck:

$$\frac{3·359}{32·76} \times 760 = 77·93 \text{ mm}.$$

Am Ende der drei Tage, in welchen die Untersuchungen mit dem Gemisch stattfanden, ergab sich, dass die Zusammensetzung des Gases aus der Flasche sich nicht wesentlich geändert hatte.

Die Salze, welche mit diesem Gemisch untersucht wurden, waren *KJ*, *KBr*, *KCl*, *KCNS*, KNO_3, $(NH_4)_2SO_4$, und die erhaltenen Werte sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9.

		3-	2·5-	2-	1·5-	1-	0·5-n
KJ	l =	7·002	6·381	5·800	5·180	4·603	3·975
	$l - l_0$ =	3·643	2·922	2·441	1·821	1·244	0·616
KCNS	l =	6·379	5·870	5·330	4·813	4·350	3·863
	$l - l_0$ =	3·020	2·511	1·971	1·454	0·991	0·504
KBr	l =	5·380	4·981	4·679	4·308	3·999	3·708
	$l - l_0$ =	1·921	1·622	1·320	0·949	0·640	0·349
KCl	l =	4·380	4·201	4·083	3·985	3·700	3·551
	$l - l_0$ =	1·041	0·842	0·704	0·526	0·341	0·192
KNO_3	l =	3·940	3·832	3·791	3·655	3·560	3·460
	$l - l_0$ =	0·631	0·523	0·432	0·306	0·201	0·101
$(NH_4)_2SO_4$	l =	3·695	3·643	3·580	3·525	3·470	3·415
	$l - l_0$ =	0·336	0·284	0·221	0·166	0·111	0·056

Tabelle 10 enthält die Werte $\frac{1}{pn} \cdot \frac{l - l_0}{l_0}$ für die beiden Drucke von 760 und 77·93 mm. Das letztere Produkt bleibt, wie sich zeigt, für dasselbe Salz ungefähr konstant. Daher ist die von den Lösungen absorbierte Gasmenge und folglich die mit den Salzen verbundene SO_2-Menge proportional der ersten Potenz des SO_2, d. h. die Zusammensetzung der Salze sollte sein: $K(JSO_2)$, $K[CNS.SO_2]$, $K(BrSO_2)$, $K(ClSO_2)$, $K[NO_3.SO_2]$ u. s. w.

Tabelle 10.

		3-	2·5-	2-	1·5-	1-	0·5-n.
KJ	760 mm	0·00476	0·00480	0·00481	0·00478	0·00482	0·00461
	77·93 mm	0·00464	0·00451	0·00467	0·00465	0·00477	0·00471
KCNS		0·00380	0·00371	0·00383	0·00382	0·00387	0·00387
		0·00385	0·00384	0·00377	0·00376	0·00379	0·00385
KBr		0·00254	0·00252	0·00255	0·00245	0·00256	0·00255
		0·00245	0·00248	0·00252	0·00243	0·00245	0·00269
KCl		0·00127	0·00131	0·00131	0·00134	0·00128	0·00133
		0·00135	0·00129	0·00135	0·00139	0·00130	0·00136
KNO_3		0·00077	0·00773	0·00761	0·00786	0·00814	0·00834
		0·00802	0·00801	0·00826	0·00781	0·00768	0·00774
$\frac{1}{2}(NH_4)_2SO_4$		0·00428	0·00436	0·00440	0·00424	0·00426	0·00474
		0·00427	0·00434	0·00423	0·00423	0·00422	0·00427

4. Messungen der Leitfähigkeiten.

Die Messungen der Leitfähigkeiten wurden nach der Kohlrauschschen Methode im oben beschriebenen Apparat vor und nach der Sättigung mit SO_2 ausgeführt. Sie beziehen sich auf 25° und eine unter dem jeweiligen Barometerdruck gesättigte Lösung. Die erhaltenen Zahlen sind daher nicht genau vergleichbar miteinander, weil die gelöste Menge SO_2 und folglich die Löslichkeit vom Barometerdruck abhängt. Aber der diesem proportionale Fehler konnte praktisch vernachlässigt werden, da die zu einer Serie gehörenden Barometerdrucke nur wenig ($< 1{\cdot}5$ mm) variierten, und daher die bei etwas verschiedenen Barometerdrucken erhaltenen Resultate in denselben Kurven zusammengefasst werden. Die verschiedenen benutzten Leitfähigkeitsgefässe hatten Widerstandskapazitäten, welche zwischen 0·2269 und 0·2938 lagen. Die Elektroden hatten eine Oberfläche von ungefähr 1·0 qcm und waren gut platiniert.

Untersucht wurden dieselben Lösungen, die zu den Löslichkeitsbestimmungen dienten; die Resultate sind in Tabelle 11 in zwei Reihen aufgezeichnet: die erste stellt die SO_2-freien, die zweite die mit SO_2 gesättigten Salzlösungen dar. Die Kurven befinden sich in Fig. 4—9.

Tabelle 11.

Die Zahlen bedeuten $10^4 \varkappa_{25°}$ und beziehen sich auf die durch die Formel bezeichneten Lösungen:

	3-	2·5-	2-	1·5-	1-	0·5-n.
KJ	291	250·5	214·9	180	129·5	69·8
$KJ + SO_2$	249·5	238·5	205·6	189·6	161	118·7
CdJ_2	46·2	41·1	40·1	40	33·6	26·7
$CdJ_2 + SO_2$	80·2	82·2	85·2	86·6	81·2	73·2
$KCNS$	199·8	179·9	158·2	138·7	111·1	80·2
$KCNS + SO_2$	212·5	206·8	191	166·6	137·1	99·9
NH_4CNS	183·4	171	148·1	119·9	85·5	51·0
$NH_4CNS + SO_2$	191·0	179·9	160·1	138·2	108·2	80·2
$NaCNS$	118·8	109·1	105·5	93·4	75·1	40·6
$NaCNS + SO_2$	119	118·9	117·8	109·1	97·6	75·4
KBr	289·9	255·1	220	175·3	130	70·0
$KBr + SO_2$	268·5	254·9	236·8	172	167	123·0
NH_4Br	278·9	248·2	208·0	167·0	113·2	69·2
$NH_4Br + SO_2$	242·1	231·1	218·2	186·6	143·6	102·0
$NaBr$	188·8	171	150	126·5	92·0	51·0
$NaBr + SO_2$	182·2	171	160	157·8	122·1	89·9
$\frac{1}{2} CdBr_2$	49·9	44·5	41·9	39·1	38·1	33·0
$\frac{1}{2} CdBr_2 + SO_2$	87·2	88·8	89·8	90·4	87·8	73·6

	3-	2·5-	2-	1·5-	1-	0·5-n.
KCl	279	250·1	208·2	163·1	118·8	62·1
$KCl + SO_2$	289·9	273·2	259·9	232·1	196·7	134·5
NH_4Cl	273·2	239·9	199·8	162·1	111	57·3
$NH_4Cl + SO_2$	259·3	243·6	217·2	191	149·6	109·2
$NaCl$	184·8	169·2	146·7	120·2	89·9	48·1
$NaCl + SO_2$	174·1	170·1	154·3	134·8	118·1	86·2
$^1/_2\,CdCl_2$	50·1	46·3	42·1	39·8	36·7	31·1
$^1/_2\,CdCl_2 + SO_2$	80	81·1	86·8	88·8	86·5	78·8
KNO_3	189·1	174·2	154·8	129·6	100	50·2
$KNO_3 + SO_2$	203·3	198·1	182·1	169·9	140·1	101·0
NH_4NO_3	221·4	203·1	181·2	150	114·6	71·2
$NH_4NO_3 + SO_2$	221·3	216·8	201·2	180·0	153·2	112·2
$^1/_2\,K_2SO_4$	—	—	—	—	82·8	51·2
$^1/_2\,K_2SO_4 + SO_2$	—	—	—	—	129·9	98·0
$^1/_2(NH_4)_2SO_4$	179·9	168·8	143·2	121·2	82·0	50·2
$^1/_2(NH_4)_2SO_4 + SO_2$	226·9	216·2	190·4	169·1	129·8	98·2
$^1/_2\,Na_2SO_4$	112·0	110	100·1	88·8	70·1	40·1
$^1/_2\,Na_2SO_4 + SO_2$	158·8	156·6	148·0	137·2	118·7	88·1
$^1/_2\,CdSO_4$	59·8	53·2	52·1	50	40·0	23·2
$^1/_2\,CdSO_4 + SO_2$	95·8	91·2	89·1	88	76·0	65·2

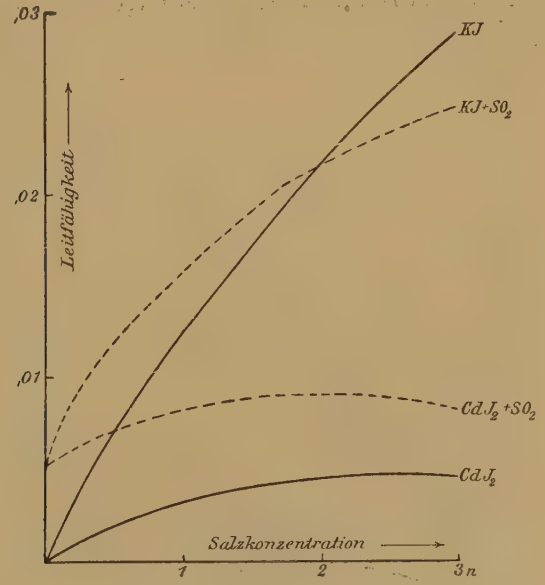

Fig. 4.

Ein Vergleich der Kurven für KJ und CdJ_2 wird die getroffenen Anordnungen erklären: Die Kurven für KJ sind bezeichnet mit KJ und

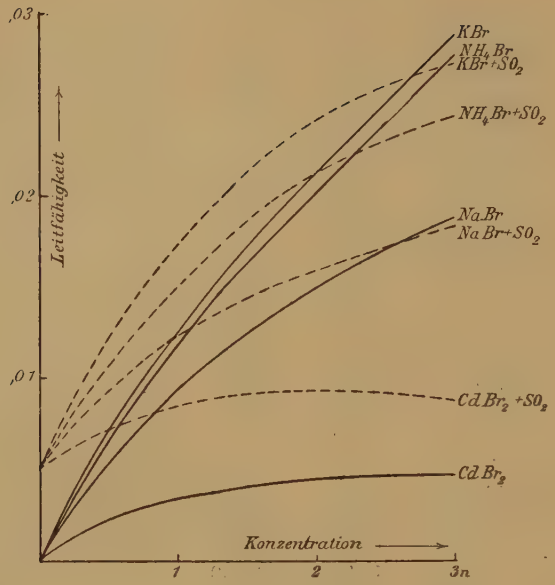

Fig. 5.

$KJ + SO_2$; die erstere stellt die Leitfähigkeit der KJ-Lösungen und die letztere die derselben mit SO_2 gesättigten Lösungen dar. Die horizontale Axe bezeichnet die Konzentration der Lösungen, die vertikale die Leitfähigkeit.

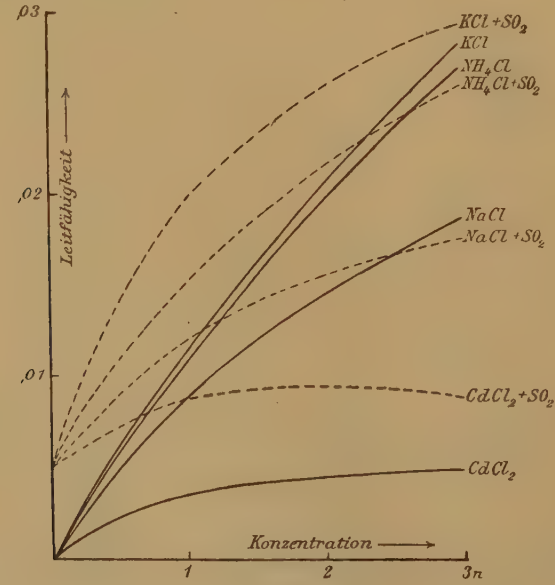

Fig. 6.

Die KJ-Kurve geht von dem Nullpunkt aus und neigt sich mit wachsender Konzentration sehr gering gegen die Horizontalaxe, die andere mit $KJ + SO_2$ bezeichnete Kurve beginnt bei einem Punkt 0·00482

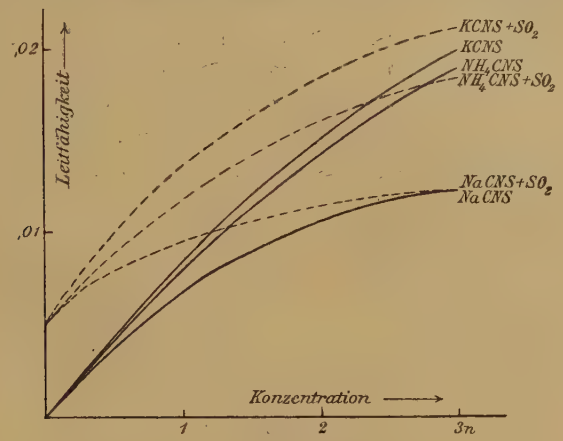

Fig. 7.

auf der Leitfähigkeitsaxe, welcher die durch den Versuch gefundene Leitfähigkeit für eine gesättigte Lösung von SO_2 in Wasser ohne Salz bedeutet, eine solche Lösung war 1·46-normal. Der Zusatz des Salzes

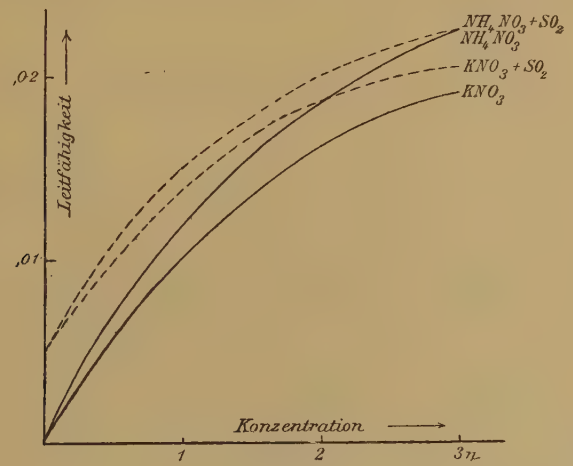

Fig. 8.

zu der Lösung, auf der Horizontalaxe dargestellt, bewirkt ein Steigen der Kurve, aber ein erheblich langsameres Steigen als bei der SO_2-freien Salzlösung, so dass schliesslich — bei ungefähr 2-norm. — die Kurven einander schneiden. Bei dieser Konzentration wird also die Leitfähig-

keit einer KJ-Lösung durch Sättigung mit SO_2 nicht geändert. Bei höheren Konzentrationen nimmt die Leitfähigkeit der Lösung durch SO_2-Zufuhr ab. Dieser Gang der Leitfähigkeiten ist ganz offenbar darauf zurückzuführen, dass die entstandenen SO_2-Komplexionen langsamer als die Einzelionen wandern, aus denen sie durch SO_2-Addition entstanden sind. Und die Abnahme der Leitfähigkeiten in höheren Konzentrationen unter die des reinen Salzes zeigt, dass diese Beweglichkeitsverringerung sogar gross genug ist, um die Leitfähigkeitszunahme überzukompensieren, welche der in der Lösung vorhandenen freien H_2SO_3 zuzuschreiben ist.

Bei den CdJ_2-Kurven können ähnliche Wirkungen bemerkt werden.

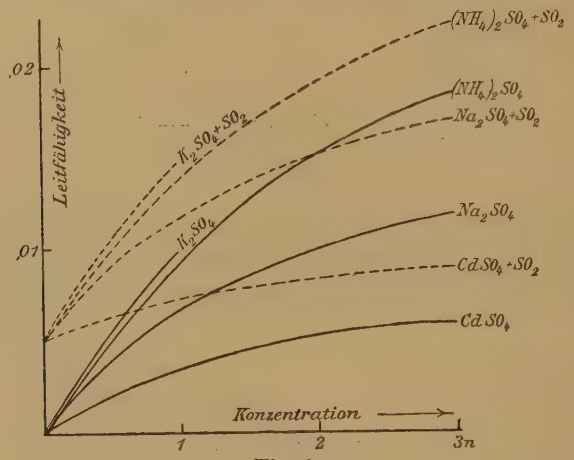

Fig. 9.

Hier dagegen ist die aktive Masse der Jodionen viel kleiner als beim KJ, und folglich auch die Konzentration der komplexen Ionen, die sich mit SO_2 bilden. Daher wird die Abnahme der Leitfähigkeit, die auf diese langsamer wandernden Komplexionen zurückzuführen ist, beim CdJ_2 kleiner sein als beim KJ; dies ist gut aus einer Betrachtung der Kurven zu erkennen: die zwei Kurven nähern sich langsam einander, aber sie konvergieren offenbar nach einem Schnittpunkt, der bei sehr viel grösserer — praktisch unerreichbarer — Salzkonzentration liegt. Ähnliche Wirkungen sind auch bei den Rhodaniden, Bromiden, Chloriden und Nitraten zu bemerken. Die Sulfatkurven dagegen zeigen ein gänzlich verschiedenes Aussehen in Übereinstimmung mit den Beobachtungen an dem Temperaturkoëffizienten. Sie zeigen keine Neigung, einander zu schneiden, wie bei allen anderen Salzen. Die Differenz zwischen beiden Kurven (0·00482 bezeichnet die Leitfähigkeit von H_2SO_3) nimmt ein wenig mit

wachsender Salzkonzentration ab, doch ist dies wohl als Wirkung der Ionenreibung in der SO_2-Lösung zu erklären.

In der Lage der Schnittpunkte ist auch der Unterschied des Grades der Komplexbildung wiederzuerkennen, indem er für die Jodide bei der niedrigsten, für die Chloride bei der höchsten Konzentration erreicht wird. Sie liegen:

für KJ | $KJSO_2$ bei ca. 2-norm.,
„ KBr | $KBrSO_2$ bei ca. 2·5-norm.,
„ KCl | $KClSO_2$ bei ca. 3-norm.

Man darf allerdings nicht schliessen, dass die Lage dieses Schnittpunktes bei allen Ionen einen analogen Schluss auf den Grad der Komplexität erlaubt, denn dazu müsste man voraussetzen, dass die Differenz der Beweglichkeiten der einfachen und SO_2-komplexen Ionen immer gleich gross sei; für die drei Halogene, deren Beweglichkeit selbst jedoch gleich ist, darf diese Voraussetzung sicherlich mindestens als Annäherung gelten.

Als auffällig sei hervorgehoben, dass das starke Ion NO_3' trotz seiner allgemeinen Abneigung gegen Komplexbildung mit SO_2 sich verbindet, ein Zeichen, wie sehr die individuelle chemische Natur neben der Elektroaffinität wirksam ist. Ferner ist merkwürdig, dass in den SO_2-Lösungen fast durchweg die NH_4-Salze schlechter leiten als die K-Salze, wofür eine sichere Deutung nicht gegeben werden kann.

5. Vergleich der Messungen von Leitfähigkeit und Löslichkeit.

Sowohl aus den Messungen der SO_2-Löslichkeit und dem Temperaturkoëffizienten der Löslichkeit als auch aus der Leitfähigkeitsmessung ist zu ersehen, dass die Sulfate keine chemische Wechselwirkung mit SO_2 zeigen. Alle anderen untersuchten Anionen — Jodide, Rhodanide, Bromide, Chloride, Nitrate — bilden mit SO_2 Komplexionen.

Eine Erhöhung der SO_2-Löslichkeit, die auf die Gegenwart eines gelösten Stoffes zurückzuführen ist, kann allein das Vorhandensein einer chemischen Wechselwirkung zwischen Salz und Gas, wenn beide in Lösung zusammentreffen, nicht anzeigen, weil K_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$, obwohl chemisch indifferent gegen SO_2, seine Löslichkeit erhöhen. Dieser Einfluss ist offenbar rein physikalischer Natur, gerade wie Rothmund (loc. cit.) beim $(NH_4)_2SO_4$ schloss, welches Salz eine Erhöhung der Löslichkeit von Phenylthiokarbamid in Wasser bewirkte.

Beim KJ z. B. und ähnlich bei allen anderen Salzen müssen wir daher schliessen, dass die erhöhte SO_2-Löslichkeit in ihren Lösungen das Resultat zweier Wirkungen ist, welche beide einzeln nebeneinander

eintreten, nämlich die Zunahme der SO_2-Löslichkeit, die auf die Bildung von komplexen Ionen mit Jodiden zurückzuführen ist, und der physikalische Einfluss des Salzes auf Wasser als Lösungsmittel für SO_2; das Lösungsmittel ist in der That nicht mehr Wasser, sondern irgend ein anderes Medium mit physikalischen Eigenschaften, die von denen des Wassers verschieden sind.

Aus einer allgemeinen Übersicht der Resultate muss der Schluss gezogen werden, dass der physikalische Einfluss additiver Natur ist, indem jedes Ion seinen eigenen Einfluss ausübt; dazu würde wahrscheinlich noch bei denjenigen Salzen, welche nicht vollständig dissociiert sind, ein dritter Einfluss hinzukommen, der auf Rechnung des undissociierten Restes zu setzen wäre. Aus der SO_2-Löslichkeit könnte demnach berechnet werden, wie viel SO_2 in der Lösung von den Jodionen gebunden wird, indem man die SO_2-Menge abzieht, welche von der Salzlösung der gleichen Konzentration gelöst werden würde, wenn das Salz nur seinen physikalischen Einfluss auf die SO_2-Löslichkeit ausüben würde.

Die Sulfate sind solche Salze, welche nur eine physikalische Wechselwirkung zeigen, da sie gegen SO_2 chemisch inaktiv sind; wenn man nun hier von der SO_2-Löslichkeit in der Lösung eines auf SO_2 chemisch wirksamen Salzes die SO_2-Löslichkeit in der Lösung des entsprechenden Sulfats von äquivalenter Konzentration absieht, so könnte man glauben, die SO_2-Menge zu erhalten, welche von der Lösung infolge chemischer Reaktion (Komplexbildung) festgehalten wird. Vorausgesetzt wäre hierbei allerdings, dass die physikalische Löslichkeitsbeeinflussung durch das Anion SO_4 ebenso gross ist, wie durch die anderen Anionen, was aber nach den Erfahrungen Rothmunds nicht zulässig ist, denn er findet gerade, dass die Verschiedenheit der Anionen den Haupteinfluss auf die Verschiedenheit der Löslichkeitsbeeinflussung ausübt. In Tabelle 12 stehen die Zahlen, die durch Subtraktion der SO_2-Löslichkeit in einer äquivalenten Sulfatlösung derselben Base von der Löslichkeit in der Lösung, welche nach obigen Untersuchungen komplexe Ionen bildet, erhalten wurden. Berechnet ferner sind die Zahlen $\left(\frac{x}{n}\right)$, welche sich durch Division dieser Produkte (x) durch die Konzentration „n“ ergeben.

Die Zahlen der ersten Reihe (durch „x“ bezeichnet) bedeuten die von der vorhandenen Salzmenge über die der äquivalenten Sulfatlösung hinaus gebundenen SO_2-Volume, die der zweiten $\left(\frac{x}{n}\right)$ die pro Mol Salz gebundenen Quantitäten.

Tabelle 12.

		3-	2·5-	2-	1·5-	1·0-	0·5-norm.	Mittel
NH_4Br	x =	16·29	13·70	11·11	8·44	5·64	2·73	
	$\frac{x}{n}$ =	5·4	5·3	5·6	5·6	5·6	5·9	5·6
KBr	x =	16·51	13·87	10·21	8·31	5·50	2·74	
	$\frac{x}{n}$ =	5·5	5·6	5·1	5·5	5·5	5·5	5·5
$NaBr$	x =	9·30	8·18	6·75	4·82	3·40	1·80	
	$\frac{x}{n}$ =	3·1	3·3	3·4	3·2	3·4	3·6	3·3
NH_4CNS	x =	25·50	21·54	17·31	12·92	8·92	4·43	
	$\frac{x}{n}$ =	8·5	8·6	8·7	8·6	8·9	8·9	8·7
$KCNS$	x =	25·51	20·87	17·11	12·92	8·77	4·37	
	$\frac{x}{n}$ =	8·5	8·3	8·6	8·6	8·8	8·7	8·6
$NaCNS$	x =	19·90	17·20	13·86	10·83	7·10	3·48	
	$\frac{x}{n}$ =	6·6	6·9	6·9	6·9	7·1	7·0	6·9
NH_4NO_3	x =	3·18	2·54	2·32	1·94	1·25	0·61	
	$\frac{x}{n}$ =	1·1	1·0	1·2	1·3	1·2	1·2	1·2
KNO_3	x =	4·77	2·57	1·91	1·67	1·19	0·6	
	$\frac{x}{n}$ =	1·6	1·0	0·96	1·1	1·2	1·2	1·2

Wie man sieht, stimmen die für *K*-, NH_4- und *Na*-Salze gefundenen Werte nur für die beiden ersteren überein; die *Na*-Salze dagegen geben von diesen sehr verschiedene Zahlen. Man ist daher gezwungen, den Schluss zu ziehen, dass diese Methode, den physikalischen Löslichkeitseinfluss in Rechnung zu ziehen, nicht zutrifft.

Zugleich aber geht hervor, dass dieser physikalische Einfluss der Salze kein **streng** additiver sein kann; denn wenn sich z. B. alle Sulfate und Bromide um gleichviel unterschieden, so könnten die Zahlen für die chemische Wirkung von *KBr* und *NaBr* niemals identisch werden, was vorläufig als das weitaus wahrscheinlichste zu betrachten ist.

6. Die festen Verbindungen.

Zur Herstellung der komplexen Salze, deren Existenz durch diese physikalisch-chemischen Messungen angezeigt worden waren, und für ihre Analyse wurde ein Versuch gemacht, der von teilweisem Erfolg gekrönt war.

Ein Reagensglas, mit einem Korkstopfen versehen, hatte ein bis auf

den Boden reichendes Zuflussrohr und ein am oberen Teil herausführendes Abzugsrohr; von den von mir probierten Anordnungen zeigte sich diese als die geeignetste für die Herstellung und Analyse dieser Salze.

Zuerst wurde SO_2 durch eine Lösung, die an KJ gesättigt war und auch einige Kryställchen enthielt, geleitet.

Es konnte sein, dass $KJSO_2$ weniger löslich wäre als KJ und in diesem Falle ausfiele. Dies trat jedoch nicht ein, sondern es schien sich im Gegenteil etwas von dem suspendierten KJ zu lösen. Nach mehreren Versuchen zeigte sich als beste Methode, etwas KJ in einem Achatmörser so fein wie möglich zu reiben und eine gewogene Menge auf den Boden des Reagensglases zu bringen. Dieses wird etwas angefeuchtet, am besten durch einen Wasserdampfstrahl, und dann durch H_2SO_4 getrocknete SO_2 durchgeleitet; das vorhandene Wasser verdunstet, und das Gewicht des Glases wird konstant. Die Gewichtszunahme giebt die Menge SO_2, welche sich mit der bekannten Menge Substanz verbunden hat.

Beim Erwärmen entweicht sämtliches SO_2, und das ursprüngliche dem Salz entsprechende Gewicht stellt sich wieder her.

Diese Methode wurde bei KJ, KBr, KCl, $KCNS$, KNO_3 versucht; unter der Annahme, dass die Formeln für die komplexen Verbindungen der Salze mit SO_2: $KJ(SO_2)$, $KBr(SO_2)$, $KCl(SO_2)$, $KCNS(SO_2)$ sind, betrugen die absorbierten SO_2-Mengen: 95, 90, 91, 93 % von dem theoretischen Werte, während KNO_3, keine wesentliche Gewichtszunahme zeigte.

Darnach kann man schliessen, dass diese Stoffe — nur KNO_3 ausgeschlossen — sich bezüglich ihres Dissociationsdruckes wie $CaCO_3$ bei gewöhnlichen Temperaturen verhalten. Dagegen hat das Salz $KNO_3(SO_2)$ bei gewöhnlicher Temperatur einen SO_2-Partialdruck von mehr als 760 mm. So kann man es unter normalen Bedingungen nicht erhalten; es ist, wie $CaCO_3$ bei sehr hohen Temperaturen, zersetzt, und gerade wie in dem Falle würde es jedenfalls möglich sein, das Salz durch Steigerung des Druckes oder Verminderung der Temperatur zu erhalten.

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

1. Der Absorptionskoëffizient des SO_2 wurde für eine Reihe von Salzlösungen gemessen: es stellte sich dabei heraus, dass in manchen Fällen der Wert des Koëffizienten grösser, in anderen Fällen kleiner als beim reinen Wasser ist.

2. SO_2 löst sich in Lösungen von Jodiden und Rhodaniden viel

stärker als in reinem Wasser, und zwar mit gelber Farbe; ebenso erhöhen NH_4Br, KBr, $NaBr$, NH_4Cl, KCl. NH_4NO_3, KNO_3, $(NH_4)_2SO_4$, K_2SO_4 ohne Farbbildung den Absorptionskoëffizient. Dagegen erniedrigen $NaCl$, Na_2SO_4, $CdBr_2$, $CaCl_2$, $CdSO_4$ denselben.

3. Eine Betrachtung der Löslichkeitskurven zeigt, 1. dass die Löslichkeit in allen Fällen der Salzkonzentration sehr nahe proportional verlief; 2. dass die Löslichkeit in der Reihenfolge Sulfat, Nitrat, Chlorid, Bromid, Rhodanid, Jodid für die Anionen, und Kadmium, Natrium, Kalium, Ammonium für die Kationen zunimmt, und dass der ausgeübte Einfluss annähernd additiver Natur ist.

4. Die Bestimmung der Temperaturkoëffizienten zeigt, dass alle Salze — Sulfate ausgenommen — Komplexe bilden.

5. Der Absorptionskoëffizient ist der Konzentration (Partialdruck) des SO_2 und, wie auch oben erwähnt, der Salzkonzentration proportional, d. h. nach dem Massenwirkungsgesetz haben die gebildeten Salze Formeln von dem Typus $MX.SO_2$.

6. Die Leitfähigkeitsmessungen bestätigen diese Schlussfolgerungen, indem die chemisch aktiven Salze starke Leitfähigkeitserniedrigungen durch SO_2 erfahren, die auf die Bildung langsamer wandernder komplexer Anionen zurückzuführen sind.

7. Vergleicht man den Einfluss einerseits der chemisch inaktiven Sulfate, andererseits der übrigen chemisch aktiven Salze auf die SO_2-Löslichkeit, so zeigt sich, dass der ausgeübte physikalische Einfluss nicht streng additiv ist.

8. KJ, KBr, KCl, $KCNS$ absorbieren SO_2 bei gewöhnlicher Temperatur und unter normalem Druck unter Bildung von Substanzen, deren Formeln durch Analyse, sowie auch aus den Löslichkeitsmessungen zu $K(JSO_2)$, $K(BrSO_2)$, $K(ClSO_2)$, $K(CNS.SO_2)$ festgestellt wurden. Das Salz $K(NO_3SO_2)$ scheint bei gewöhnlicher Temperatur, gerade wie $CaCO_3$ bei sehr hohen Temperaturen, eine Dissociationsspannung von mehr als 760 mm zu besitzen und wurde deswegen unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht erhalten.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und freundliche Hilfe bei ihrer Ausführung bin ich Herrn Prof. Abegg zu herzlichem Dank verpflichtet.

Breslau, Juni 1902.

Thesen.

1. Trotz der Arbeiten von Kahlenberg ist die Ionentheorie von Arrhenius immer noch die beste Erklärung für das Verhalten von Lösungen der Elektrolyten.

2. Die Temperatur des Bogenlichtes ist jetzt als zwischen 3500° und 4000° C. aufzufassen.

3. Die Halmsche Theorie der Entstehung der Sonnenwärme ist mit den vorhandenen Thatsachen nicht in Widerspruch.

Lebenslauf.

Ich, Charles James John Fox, evangelischer Konfession, bin am 29. Mai 1879 zu London (England) als Sohn des dortigen Chemikers John Henry Fox und seiner Ehefrau Lucy geb. Moxey geboren. Ich erhielt den ersten Unterricht in einer Elementarschule, worauf ich im Jahre 1890 das Privatgymnasium „Tollington Park College“ bezog.

Januar 1897 immatrikulierte ich an der Londoner Universität, und widmete ich mich dem Studium der Chemie im University College derselben Universität. Im Jahre 1890 promovierte ich als Baccalaureus Scientiae, und Mai 1901 liess ich mich an der Universität Breslau immatrikulieren, wo ich praktisch in der Abteilung für physikalische Chemie des chemischen Instituts arbeitete. 27. Juni 1902 bestand ich das Verbandsexamen und 23. Juli 1902 das Examen rigorosum.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Bonney, Callendar, Donnan, Eumorpopoulos, Fowler, Frech, Hill, Kellas, Oliver, Porter, Ramsay, Tansley, Travers, Weldon, Wallace, Walker,

denen ich auch an dieser Stelle aufrichtigen Dank ausspreche.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.